

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Жданова Артема Александровича

«ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ ВЭЖХ И КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТОВ В РАСТВОРАХ»,

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.02 - Аналитическая химия

Полиоксометаллаты (ПОМ) востребованы в таких областях науки как фотохимия и электронная микроскопия, медицина и фармакология, используются в качестве катализаторов окисления и контрастирующих реагентов для томографии. Наиболее серьезной проблемой при изучении их растворов является многообразие сосуществующих соединений с различной стехиометрией и степенью протонирования, а также практически полное отсутствие индивидуальных соединений, необходимых для идентификации компонентов смеси. При этом раствор и выделенная из него твердая фаза могут значительно различаться по составу. При изучении соединений подобного типа доминируют рентгеноструктурный анализ (*применим для твердых соединений и концентрированных растворов*), ЯМР- (*многие элементы в составе полиоксоанионов генерируют ЯМР-сигналы*) и масс-спектропия. При этом рентгеноструктурный анализ не позволяет оценить степень протонирования полианионов. Низкая растворимость некоторых ПОМ затрудняет выбор подходящего растворителя при использовании ЯМР-спектропии. Возможности масс-спектропии ограничены отсутствием библиотек МС-спектров ПОМ.

Диссертационная работа Жданова Артема Александровича посвящена выявлению возможностей электрофоретического и хроматографического исследования растворов ПОМ, что и определяет ее актуальность.

Работа состоит из введения и 5 глав, основных результатов, выводов и

заклучения, 17 таблиц, 38 рисунков и списка литературы (298 ссылок). В литературном обзоре рассмотрены способы синтеза полиоксометаллатов, физико-химические методы их исследования, факторы, влияющие на эффективность хроматографического и электрофоретического определения ПОМ. Поскольку комплексные полиоксометаллаты образуют в растворах заряженные частицы (*кластеры ПОМ являются анионными*), автором диссертационной работы убедительно аргументирован выбор методов ион-парной ВЭЖХ и капиллярного электрофореза (КЭ). В соответствии с поставленной целью диссертанту необходимо было решить ряд задач: оптимизация условий разделения и определения методами ВЭЖХ и КЭ состава продуктов синтеза полиоксометаллатов; выявление возможности проведения синтеза ПОМ непосредственно в кварцевом капилляре; идентификация компонентов смеси комплексных фосфованадомолибдатов на основании расчета их электрофоретических подвижностей. Исследование подобных систем сопряжено с рядом сложностей: отсутствие достоверной информации о стандартных образцах, количестве и природе компонентов анализируемой смеси; спектры поглощения в видимой и УФ-областях определяемых аналитов идентичны.

Особого внимания заслуживает предлагаемое диссертантом для решения таких проблем использование многоэлементного элемент-селективного детектора (ИСП-АЭС), который в сочетании с результатами ВЭЖХ и КЭЭ анализа оказался наиболее удачным и адекватным подходом для оценки стехиометрии компонентов, образующихся в процессе синтеза. При этом реализация гибридного метода ВЭЖХ-ИСП-АЭС накладывала серьезные ограничения на состав подвижной фазы, в частности, на содержание органического растворителя, присутствие которого нарушает равновесие в плазме вплоть до ее гашения. В работе предложен подход, основанный на разбавлении деионизованной водой поступающей из колонки в распылительную камеру жидкости, с реализацией варианта последовательного двойного детектирования (УФ-ИСП- АЭС), что и обеспечило регистрацию

аналитов и определение состава. Ввиду отсутствия индивидуальных соединений диссертантом применен подход, основанный на анализе смесей, синтезированных при определенных стехиометрических соотношениях фосфора, молибдена и ванадия. Полученные экспериментально значения электрофоретических использованы автором диссертационной работы для оценки отношений эффективных зарядов комплексов, исходя из предположения о том, что их радиусы примерно одинаковы, а электроосмотический поток практически отсутствует. Кроме групп полиоксометаллатов, представленных поли-вольфраматами, ванадатами и молибдатами, выявлены возможности анализа ПОМ на основе тантала и ниобия.

Интересным разделом диссертационной работы представляется осуществление синтеза ПОМ внутри кварцевого капилляра с установлением состава продуктов. С целью отработки методических приемов предварительно исследована модельная реакция образования комплекса меди с анионом этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА). Установлен наиболее критичный параметр: расстояние между зонами реагентов, определяемое временем ввода промежуточной зоны фонового электролита. При проведении синтеза фосфованадомолибдатов наиболее информативным оказался способ ввода, при котором концентрации вводимых реагентов одинаковы, но протяженность зон отличается.

Поскольку традиционный способ идентификации аналитических сигналов по значениям электрофоретических подвижностей при проведении реакции непосредственно в кварцевом капилляре не пригоден, диссертантом предложена модель, которая на основе известных значений подвижностей исходных компонентов и условий проведения КЗЭ позволяет рассчитать значение электрофоретической подвижности образующегося продукта. Данная модель основана на двух приближениях, а именно: реакция протекает мгновенно и по всему объему реакционных зон; вязкость электролита примерно равна вязкости воды.

Научная новизна. В диссертационной работе предложены подходы к

исследованию растворов ПОМ методами ион-парной обращенно-фазовой ВЭЖХ и КЗЭ, реализованные на системах фосфованадомолибдатов, образующихся в ходе синтеза комплекса с заданной стехиометрией. Выявлены возможности применения методов ВЭЖХ и КЗЭ для изучения ПОМ состава в сочетании с ЯМР-спектроскопией путем сопоставления электрофореграмм /хроматограмм и ЯМР-спектров растворов, а также с использованием атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС) в качестве элемент-селективного детектора для ВЭЖХ для корректной идентификации в режимах off- и on-line. Результаты последних - находятся в хорошем соответствии.

Практическая значимость.

Оптимизированы условия определения качественного и количественного состава продуктов синтеза комплексных ПОМ на примере фосфованадомолибдатов методом ВЭЖХ-ИСП-АЭС. В соответствии с предложенными уравнениями рассчитаны подвижности для двух продуктов, образующихся в ходе реакции синтеза фосфованадомолибдата. Полученные значения сопоставлены с величинами электрофоретических подвижностей комплексов, рассчитанных ранее из эксперимента для условно-модельной смеси фосфованадомолибдатов. Предложенная модель позволила провести идентификацию аналитических сигналов продуктов реакции по данным их электрофоретических подвижностей. Установлено, что при проведении синтеза фосфованадомолибдатов наиболее информативным оказался способ ввода, при котором концентрации вводимых реагентов одинаковы, но протяженность зон отличается. Таким образом, методы ВЭЖХ и КЗЭ могут рассматриваться как перспективные инструментальные подходы для изучения состава полиоксометаллатов различной природы.

По работе возникли следующие вопросы и замечания.

1. Автор утверждает, что выявленные возможности анализа растворов на основе тантала и ниобия позволили скорректировать методики синтеза, а также в ряде случаев охарактеризовать особенности и свойства полиоксометаллатов. Где

этому подтверждение?

2. Почему замена фонового электролита приводит, по мнению автора, к продуктам распада или трансформации комплексов?

3. Контролировалась ли стабильность определяемых комплексов в условиях их хроматографического и электрофоретического определения, а также возможность их протонирования по отношению к различным анионам?

4. В работе утверждается, что «...для электролитов на основе соляной и малоновой кислот подвижность иона $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ одинакова, что можно рассматривать, как аргумент, указывающий на его присутствие в обеих системах в одинаковой форме (стр.45)...». Почему? Ведь для других ионов ситуация иная?

5. Не всегда корректно употребление таких терминов как эффективность и селективность разделения.

6. Имеются замечания стилистического характера: связь Si–O–C (стр. 31) обозначена как силанольная связь; некорректное обозначение теоретических тарелок; в раздел «Реагенты и методики» внесены не все реагенты, используемые в работе; отсутствие размерностей в формулах на стр.24, 101 — 103; крайне небрежное представление рисунков: отсутствие или неполное указание условий хроматографического/электрофоретического анализа, расшифровка компонентов (стр.53. Рис.9;стр.54.Рис.10; стр.105.Рис.37); оба рис.3 на стр.34 обозначены как (а); в подписи к рис. есть (а) и (б), а в ссылке к рисунку — 3В; представленная на Рис. 18. (стр. 77) электрофореграмма малоинформативна: пики не разделены, а объяснение «можно предположить» не работает; на стр.100 (рис.35) ошибки в подписи к рисунку при обозначении комплекса и т.д.

Тем не менее, несмотря на сделанные замечания, работа, в целом, оставляет благоприятное впечатление. Результаты диссертационной работы изложены в 8 публикациях, включая 3 статьи в рецензируемых научных журналах, из них одна — в российском журнале, внесенном в перечень журналов ВАК, и две статьи в зарубежных журналах, входящих в систему Web of Science, и 5 тезисах докладов. Содержание диссертации Жданова А.А. достаточно полно отражено в автореферате. Полученные результаты могут быть включены в курсы аналитической химии, капиллярного электрофореза и хроматографии на химических факультетах университетов МГУ, СПбГУ, НГУ.

Диссертация Жданова А.А. «Применение методов ВЭЖХ и капиллярного электрофореза для изучения полиоксометаллатов в растворах», представленная к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия, является завершенной научно-квалификационной работой, выполненной на актуальную тему, связанную с приоритетными направлениями и программами развития отечественной фундаментальной и прикладной науки с использованием современных концепций и экспериментальных методологий.

По актуальности решаемой задачи, **научной новизне** полученных результатов, **практической значимости** и объему выполненных исследований диссертационная работа соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 года № 842, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а её автор Жданов Артем Александрович достоин присуждения искомой степени по специальности 02.00.02 – аналитическая химия.

профессор, ФГБОУ ВО

«Санкт-Петербургский государственный университет», профессор по кафедре органической химии



Людмила Алексеевна Карцова

Почтовый адрес: 198504, Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский проспект 26.

Телефон: 8(812)-428-40-44

Электронная почта: kartsova@gmail.com

Подпись Карцовой Л.А. заверяю

и.о. зам. на



Машкина И.И.

Управление кадров
2015